

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 13 SEP 2000

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

EP 00/06573

Aktenzeichen:

199 34 036.6

Anmeldetag:

21. Juli 1999

Anmelder/Inhaber:

DLW Aktiengesellschaft, Bietigheim-Bissingen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden aus
nachwachsenden Rohstoffen

IPC:

C 08 L, C 08 J, B 29 C

4

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft

"Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden aus nachwachsenden Rohstoffen"

Unser Zeichen: D 2594 - py / ae

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes mit einem Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material, umfassend das Vorvernetzen einer Mischung eines Epoxidierungsprodukts von mindestens einem Carbonsäureester mit mindestens einem Vernetzer zu einer formbaren Masse, Formen der formbaren Masse in ein Flächengebilde und Aushärten der formbaren Masse unter Erhalt des Flächengebildes, worin die Vorvernetzungsreaktion unterschiedlich zur Aushärtungsreaktion ist. Die Erfindung betrifft ferner eine formbare, lagerfähige Masse und ein aus dieser formbaren, lagerfähigen Masse erhältlichliches Flächengebilde.

10

Linoleum als elastischer Bodenbelag auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist seit langem bekannt. Aufgrund seiner natürlichen Bestandteile hat Linoleum einen hohen baubiologischen und ökologischen Stellenwert erlangt. Jedoch erfordert die Herstellung von Linoleumbelägen im letzten Verfahrensschritt eine mehrere Wochen dauernde Wärmebehandlung, die sogenannte "Reifezeit". Obwohl im Stand der Technik Maßnahmen ergriffen worden sind, diese Reifezeit zu verkürzen und dadurch eine höhere Produktivität zu erreichen, sind kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Linoleumböden bisher nicht bekannt.

20

Unter anderem aus diesem Grund wurden im Stand der Technik Flächengebilde auf Basis nachwachsender Rohstoffen aus anderen Materialien beschrieben. DE 22 41 535 beschreibt beispielsweise eine Beschichtungsmasse für textile Flächengebilde auf Basis von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren mit mehrwertigen aliphatischen Alkoholen.

25

Die bei einem derartigen Verfahren verwendeten epoxidierten Öle und Fettsäuren

sind jedoch im unverarbeiteten Zustand flüssig, so daß sie im Rohzustand nicht zu Flächengebilden geformt werden können. Deshalb ist bei der Herstellung von Flächengebilden aus einem derartigen Material eine Vorvernetzung der Öle und/oder Fettsäuren zu einem höherviskosen und dadurch formbaren Zwischenprodukt (Präpolymer) üblich. Nach dem Formen zu Flächengebilden erfolgt dann eine zweite Vernetzungsstufe zum gebrauchsfähigen Material (Endvernetzung). Problematisch ist der Abbruch der ersten Vernetzungsstufe. Prinzipiell ist eine zweistufige Reaktionsführung auf folgende Weise realisierbar:

- (I) Vorvernetzung, wobei einer der Vernetzungskomponenten im Unterschuß vorliegt (Epoxidierungsprodukt oder Vernetzer). Vollständige Vernetzung unter Zugabe der im Unterschuß vorliegenden Komponente.
- (II) Unterschiedliche Temperaturen in den einzelnen Prozeßstufen.
- (III) Verwendung verschiedener Vernetzer mit unterschiedlicher Reaktivität.
- (IV) Unterschiedliche Mechanismen in den beiden Prozeßstufen.

WO 90/107607 beschreibt ein Verfahren in "zwei Reaktionsphasen", wobei in der ersten Reaktionsphase ein Gemisch aus einem Standöl mit Füllstoffen homogenisiert und mit einem Peroxid bei erhöhter Temperatur zu einem Zwischenprodukt teilpolymerisiert und teilvernetzt wird. Das gemahlene Zwischenprodukt wird anschließend mit einem elastomeren Natur- oder Kunststoff, Füllstoffen und einem Peroxid homogenisiert und wiederum bei erhöhter Temperatur vernetzt bzw. polymerisiert.

Aus der DE-A-41 35 664 sind Beschichtungsmassen bekannt, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum Beschichten von textilen Flächengebilden oder von Releasepapier dienen. Die Beschichtungsmassen bestehen aus einer Kombination von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren und Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen sowie einem Hydrophobierungsmittel. Diese Beschichtungsmassen werden zur Herstellung von Bodenbelägen verwendet. Nachteilig ist jedoch, daß die oberste Schicht derart hergestellter Beläge sehr rauh und nicht transparent ist. Weiterhin zeigt sich, daß die Oberfläche dieser Beläge nicht genügend schmutzabweisend ist und eine schlechte Durchhärtung aufweist.

Aus der WO 96/15203 sind streichfähige Beschichtungsmassen zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bekannt. Die Herstellung dieser Flächengebilde ist jedoch durch Verwendung von sogenannten "Streichpasten", welche die Beschichtungsmassen enthalten, auf Streichverfahren beschränkt.

WO 98/28356 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, wobei Flächengebilde mit befriedigenden Materialeigenschaften durch Verpressen, Kalandrieren oder Extrudieren erhalten werden können. Ein lagerfähiges Zwischenprodukt (Präpolymer) entsteht aber nur dann, wenn entweder der Vernetzer oder das Epoxidierungsprodukt im Unterschuß vorliegt. Im zweiten Vernetzungsschritt wird unter Zugabe der im Unterschuß vorliegenden Komponente das Präpolymer in das vollständig vernetzte Material überführt. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß ein nicht unerheblicher Teil der zuerst im Unterschuß zugegebenen Komponente in das bereits viskose, vorvernetzte Material eincompoundiert werden muß.

Da im Stand der Technik die der Vor- und Endvernetzung zugrunde liegenden Umsetzungen immer auf dem gleichen Reaktionsmechanismus beruhen, ist es schwierig, ein weiterverarbeitbares lagerfähiges Zwischenprodukt durch den rechtzeitigen Abbruch der Vorvernetzung oder den Einsatz einer Komponente im Unterschuß zu erhalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes aus nachwachsenden Rohstoffen bereitzustellen, bei dem im wesentlichen jegliche Reifezeit entfällt und bei welchem der Grad der Vorvernetzung besser einstellbar ist. Ferner soll das vorvernetzte Zwischenprodukt praktisch unbegrenzt lagerfähig sein.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes mit einem

Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material bereitgestellt, umfassend die Schritte

- (1) Compoundieren eines Epoxidierungsprodukts mindestens eines Carbon-säureesters mit mindestens einem Vernetzer,
 - 5 (2) Vorvernetzen bzw. Teilvernetzen der im Schritt (1) erhaltenen Mischung zu einer formbaren Masse,
 - (3) Formen der in Schritt (2) erhaltenen formbaren Masse in ein Flächengebilde und
 - (4) Aushärten bzw. Weitervernetzen bzw. Endvernetzen der formbaren Masse unter Erhalt des Flächengebildes,
 - 10
- worin die Vorvernetzungsreaktion in Schritt (2) unterschiedlich zur Aushärtungsreaktion in Schritt (4) ist.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Nachteile der be-
15 kannten Verfahren durch unterschiedliche chemische Reaktionen bzw. chemische Reaktionsmechanismen des Vorvernetzens und des Aushärtens vermieden werden können. Dazu treten in dem durch das Compoundieren (1) erhaltenen Gemisch mindestens zwei verschiedene Reaktionen I und II, beispielsweise durch das Vorhandensein von mindestens zwei verschiedenen vernetzbaren
20 Gruppen A und B, auf, wobei beim Vorvernetzen in Schritt (2) im wesentlichen nur eine Reaktion I, beispielsweise durch Umsetzung nur einer vernetzbaren Gruppe A, d.h. eine Sorte gleichartiger vernetzbarer Gruppen, abläuft. Die von Reaktion I unterschiedliche Reaktion II läuft unter den Reaktionsbedingungen der Vorvernetzung im wesentlichen nicht ab. Beispielsweise ist die von A verschiedene Gruppe B unter den Reaktionsbedingungen der Vorvernetzung im wesentlichen stabil bzw. inert und wird in diesem Schritt im wesentlichen nicht umgesetzt. Die Reaktion I kommt beispielsweise nach dem Verbrauch, d.h. der im wesentlichen vollständigen Umsetzung, der Gruppe A unter Erhalt der formbaren Masse zum Stillstand. Ferner kann die Reaktion I nach Erreichen einer gewünschten
25 Umsetzungsrate durch geeignete Mittel unter Erhalt der formbaren Masse abgebrochen werden.

30

Erfindungsgemäß kann die zweite Vernetzungsstufe, d.h. die Reaktion II, bei-

spielsweise die Umsetzung der Gruppe B, erst durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen ausgelöst bzw. gestartet werden. "Änderung der Reaktionsbedingungen" bedeutet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung beispielsweise eine Erhöhung der Temperatur oder eine Erhöhung oder Verminderung des Drucks, die Zugabe von einer Umsetzung startenden Mitteln, beispielsweise radikalbildenden Initiatoren, und/oder das Aussetzen des in Schritt (1) erhaltenen Gemischs oder des durch die Vorvernetzung (2) erhaltenen teilvernetzten Materials einer Bestrahlung, wie UV-, Elektronen- oder IR-Bestrahlung.

Beispielsweise kann die Vorvernetzung (2) bei einer relativ niedrigen Temperatur T_1 und gegebenenfalls Bestrahlung erfolgen, bei der die Reaktion I abläuft, wobei beispielsweise die Gruppe A mindestens teilweise umgesetzt wird, beispielsweise durch eine Veresterung oder Veretherung, eine Kondensations-, Substitutions- oder Additionsreaktion, gegebenenfalls verbunden mit einer Ringöffnung. Bei dieser Temperatur T_1 läuft im wesentlichen nicht die Reaktion II ab, beispielsweise erfolgt im wesentlichen keine Umsetzung der Gruppe B. Für die Endvernetzung kann die formbare Masse zum gegebenen Zeitpunkt auf eine höhere Temperatur T_2 erwärmt werden, bei welcher die Reaktion II, beispielsweise eine radikalische Vernetzung über die Gruppe B, ausgelöst wird, beispielsweise durch Zersetzen einer wärmeempfindlichen Gruppe B selbst oder durch einen sich erst bei einer Temperatur T_2 zersetzenden radikalischen Initiator. Ferner kann die in Schritt (1) erhaltene Mischung bei der Vorvernetzung (2) einer Bestrahlung ausgesetzt werden, beispielsweise einer UV-Bestrahlung, welche die Reaktion I, beispielsweise die Vernetzung der Gruppe A, bewirkt. Dagegen wird die Vernetzung der Gruppe B erst durch eine Temperaturerhöhung oder eine andere Art der Bestrahlung, beispielsweise IR- oder Elektronenstrahlen oder UV-Strahlung einer anderen Wellenlänge, während der Endvernetzung (4) ausgelöst. Auch die Zugabe von beispielsweise radikal- oder ionenbildenden Initiatoren oder das Aussetzen einer reaktiven Gas, wie Sauerstoff, enthaltenden Atmosphäre kann erfindungsgemäß als eine Änderung der Reaktionsbedingungen verstanden werden.

Ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, daß in einer

bevorzugten Ausführungsform ein Abbruch der Vorvernetzung nach vollständigem Umsatz der ersten vernetzbaren Gruppen automatisch erfolgt und ein Vernetzen mittels der zweiten vernetzbaren Gruppen über ein formbares Produkt hinaus in dieser Stufe in der Regel im wesentlichen nicht auftritt.

5
Vorzugsweise ist das Epoxidierungsprodukt von mindestens einem Carbonsäure-
ester das Epoxidierungsprodukt eines oder mehrerer Ester ungesättigter Fett-
säuren, vorzugsweise ein epoxidiertes natürliches Triglycerid oder ein Derivat
davon. Es können beispielsweise epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, ep-
10 oxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein mindestes zwei
dieser Epoxidierungsprodukte enthaltendes Gemisch davon verwendet werden.
In einer Ausführungsform sind diese Epoxidierungsprodukte nur teilepoxidiert,
d.h. es verbleiben neben epoxidierten Doppelbindungen auch nicht umgesetzte
Doppelbindungen in dem Carbonsäureester. Die Alkohol-Komponente dieser
15 Carbonsäureester unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Als Alkohol-
Komponente können beispielsweise Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole,
Hexandiole, Hexantrirole, Glycerin oder Pentaerythrit, eingesetzt werden. Die
Carbonsäure-Komponente unterliegt keiner besonderen Beschränkung.

20
Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die in Schritt (1) erhaltene Mischung in
zwei Vernetzungsschritten (2) und (4) vernetzt. Die erste Vernetzungstufe (2)
dient dazu, aus beispielsweise flüssigen Rohstoffen ein formbares und lager-
fähiges Zwischenprodukt herzustellen. Dieser Vernetzungsschritt (2) kann
sowohl nach dem Compoundierschritt (1) als auch gleichzeitig mit dem Com-
25 poundierschritt (1) erfolgen. Nach dem Formen (3) in ein Flächengebilde erhält
das Zwischenprodukt durch die Aushärtung bzw. die zweite Vernetzungsstufe
(4) seine endgültigen Gebrauchseigenschaften.

30
Ferner ist erfindungsgemäß die Vorvernetzungsreaktion verschieden von der
Aushärtungsreaktion. Beispielsweise können bei Verwendung teilepoxidierter
Carbonsäureester ungesättigter Fettsäuren in einem ersten Vernetzungsschritt
die Epoxygruppen, vorzugsweise im wesentlichen vollständig, umgesetzt werden
und in einem zweiten Vernetzungsschritt die verbleibenden ungesättigten Dop-

pelbindungen beispielsweise durch radikalische Polymerisation vernetzt werden. Der zweite Vernetzungsschritt kann insbesondere auch bei der Verwendung im wesentlichen vollständig epoxidierter Carbonsäureester durch eine radikalische Wasserstoffabstraktion an dem vorvernetzten Material und Rekombination erfolgen.

Die Umsetzung der Epoxygruppen erfolgt vorzugsweise mit mindestens bifunktionellen Verbindungen, sogenannten "Vernetzern", beispielsweise durch nucleophilen Angriff und Addition an die Epoxygruppe.

Gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt der Begriff "Vernetzen" eine Molmassen- bzw. Molekülvergrößerung. Beispielsweise ist mit dem Begriff "Vernetzen" eine Erhöhung der Viskosität der formbaren Masse im Vergleich mit der im Schritt (1) erhaltenen Mischung verbunden.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Reaktanden einer derartigen Umsetzung sogenannte "saure Vernetzer", d.h. Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate, verwendet. In einer Ausführungsform enthalten derartige Di- oder Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate mindestens eine Doppelbindung pro Molekül. Als Dicarbonsäuren können vorzugsweise Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein mindestens zwei dieser Säuren enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Als Polycarbonsäure können vorzugsweise Säuren mit drei oder mehr Carbonsäuregruppen, wie beispielsweise Citronensäure, Aconitsäure und Trimellithsäure, eingesetzt werden.

Als Derivate der Di- oder Polycarbonsäuren können Anhydride oder Teilester oder Derivate, die mindestens eine freie Carbonsäuregruppe aufweisen, eingesetzt werden. Die Alkohol-Komponente der Teilester unterliegt keiner besonderen Beschränkung, wobei jedoch vorzugsweise Polyole wie Dipropylenglykol, Propan-diole, Butandiole, Hexandiole, Hexantrirole, Glycerin oder Pentaerythrit als Alkohol-Komponente eingesetzt werden.

In einer Ausführungsform wird ein Gemisch eines Teilesters aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol zusammen mit Citronensäure als Vernetzer eingesetzt, wobei der Anteil der Citronensäure bis zu 50 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vernetzers, beträgt.

5

Es ist weiterhin möglich, die zur Aushärtung (4) benötigten vernetzbaren Gruppen durch den Vernetzer einzuführen.

10

Die Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit dem Vernetzer wird vorzugsweise thermisch und/oder durch Strahlung induziert. Im Fall einer thermischen Induktion wird die Umsetzung beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 280°C, vorzugsweise von Raumtemperatur bis 150°C durchgeführt. Als die Umsetzung bewirkende Strahlung kann beispielsweise UV-Strahlung, Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung verwendet werden.

15

Eine durch UV-Strahlung bewirkte Umsetzung sollte in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator durchgeführt werden, bei Verwendung von Elektronenstrahlung kann die Zugabe mindestens eines UV-Initiators auch unterbleiben. Die erfindungsgemäß verwendbaren UV-Initiatoren können radikalische oder kationische UV-Initiatoren oder ein Gemisch dieser UV-Initiatortypen sein. Bevorzugte Beispiele radikalischer UV-Initiatoren sind Benzophenon, Benzophenon-Derivate, Phosphinoxide, α -Morpholinoketone, Chinon, Chinon-Derivate oder α -Hydroxyketone, oder Gemische davon. Bevorzugte Beispiele kationischer UV-Initiatoren sind Triarylsulfoniumsalze, die von einem Typ sind oder als Gemisch verschiedener Triarylsulfoniumsalze vorliegen können, oder Diaryliodoniumsalze, oder Gemische davon. Die UV-Initiatoren liegen beispielsweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polyreaktionsprodukte enthaltenden Materials, vor.

20

25

30

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann neben dem UV-Initiator mindestens ein Photosensibilisator, wie beispielsweise Verbindungen auf der Basis von Anthracen, Perylen oder Thioxanthen-9-on, vorliegen, welcher den UV-Initiator aktivieren und dessen Wirkung verstärken kann. Dadurch kann die

Konzentration des UV-Initiators reduziert werden. Die erfindungsgemäß eingesetzte UV-Strahlung liegt im allgemein üblichen Bereich, d.h. zwischen 200 nm und 380 nm. Die erfindungsgemäß eingesetzte IR-Strahlung liegt im allgemein üblichen Bereich, beispielsweise 760 nm bis 0,5 mm.

5

Das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material umfaßt vorzugsweise 10 bis 99 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials. Der Begriff "Bindemittel" umfaßt dabei die vernetzenden Komponenten Monomer bzw. Präpolymer und Vernetzer. In der im Schritt (1) erhaltenen Mischung betragen vorzugsweise die Gewichtsmengen des Vernetzers und des Epoxidierungsprodukts jeweils 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

10

15

Ferner können im Compoundier-Schritt (1) weitere Zusatzstoffe bzw. Komponenten, wie Füllstoffe, Titandioxid, Pigmente zur Dessinierung, Hydrophobierungsmittel, Hilfsstoffe und eventuell Co-Vernetzer, wie beispielsweise Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, Ethylenglycol-dimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethacrylat und m-Phenylen-bis-maleinimid, beigemischt werden. Die Füllstoffe sind vorzugsweise Holzmehl, Kreide, Korkmehl, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin, Talkum, Glas, Textil- oder Glasfasern oder Pflanzenfasern, Cellulosefasern, Polyesterfasern, nanoskalige "intelligente" Füllstoffe wie organisch modifizierte Bentonite. Besonders bevorzugt ist Holzmehl, Kreide oder Korkmehl als Füllstoff. Als Hilfsstoffe können beispielsweise Tallöle, synthetische oder natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Kopale, Kohlenwasserstoffharze, und/oder Sikkative, wie beispielsweise Verbindungen der Metalle Al, Li, Ca, Ba, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, Ce oder Co oder eine mindestens zwei dieser Verbindungen enthaltende Kombination davon, verwendet werden.

20

25

30

Durch die Vorvernetzung (2) der teilweise flüssigen Komponenten weist das entstandene Zwischenprodukt einen bestimmten Vorvernetzungsgrad und quasi thermoplastische Eigenschaften auf und ist dadurch formbar. Da die Reaktion I, beispielsweise die Umsetzung der ersten vernetzbaren Gruppen A, im wesentlichen vollständig abläuft und eine Aushärtung erfindungsgemäß nur durch Ände-

5 rung der Reaktionsbedingungen durch Auslösen einer Reaktion II, beispielsweise dem Vernetzen zweiter vernetzbarer Gruppen B, erfolgen kann, ist das formbare Zwischenprodukt überraschenderweise praktisch unbegrenzt lagerfähig. Das teilweise ausgehärtete Material kann nach der Vorvernetzungsstufe (2) zer-

5 kleinert werden (granuliert oder gemahlen) und kann beispielsweise in Pulverform gelagert werden.

10 Der Begriff "formbare Masse" als Zwischenprodukt bedeutet in diesem Zusammenhang sowohl ein nahezu flüssiges Reaktionsprodukt als auch ein hochviskoses Reaktionsprodukt als Bindemittel. Der Vernetzungsgrad der in Schritt (2) erhaltenen vorvernetzten formbaren Masse ist gemäß der vorliegenden Erfindung kleiner als der Vernetzungsgrad des nach dem Aushärten (4) erhaltenen Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials in Form eines Flächengebildes.

15 Der Vernetzungsgrad der formbaren Masse kann durch das Verhältnis der Anzahl an ersten vernetzbaren Gruppen zu der Anzahl an zweiten vernetzbaren Gruppen gesteuert werden, ohne die Gesamtzahl der vernetzenden Gruppen und damit den Vernetzungsgrad des Endprodukts im wesentlichen zu beeinflussen. Ist die relative Anzahl an ersten vernetzbaren Gruppen relativ gering, so wird ein eher

20 niedrig viskose formbare Masse als Zwischenprodukt erhalten. Ist die relative Anzahl an ersten vernetzbaren Gruppen höher, so wird ein Zwischenprodukt einer festeren Konsistenz erhalten, welches beispielsweise als Granulat oder Pulver verarbeitet werden kann. Im Fall der Epoxidierungsprodukte von Carbonsäureestern ungesättigter Fettsäuren kann das Verhältnis von Epoxygruppen zu

25 ungesättigten Doppelbindungen beispielsweise durch den Epoxidierungsgrad oder bei der Vernetzung durch Wasserstoffabstraktion durch die Peroxiddosierung gesteuert werden.

30 Ferner wird die Konsistenz der in Schritt (2) erhaltenen, formbaren Masse dadurch beeinflußt, ob beispielsweise ein bi- oder trifunktioneller Vernetzer eingesetzt wird. Selbstverständlich hängt die Konsistenz auch von der Art und Menge weiterer eincompoundierter Komponenten, wie beispielsweise den Füllstoffen, ab.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher, daß die in Schritt (2) erhaltene formbare vorvernetzte Masse mittels herkömmlicher Verfahren, wie Verpressen, Kalandrieren oder Extrudieren, in ein Flächengebilde verarbeitet werden kann.

5

Das Formen (3) der compoundierten Masse kann vor dem Aushärten (4) oder gleichzeitig mit dem Aushärten (4) durchgeführt werden. Die Formgebung der vorvernetzten Masse kann in den gängigen Verarbeitungsanlagen wie Pressen, Doppelbandpressen, Kalandern, Auma, einer Thermofixanlage oder mittels eines Extruders, beispielsweise mit Breitschlitzdüse, erfolgen. In die erhaltene Materialbahn können ferner zur Dessinierung andersfarbige Chips bzw. Granulate eines ansonsten im wesentlichen gleichen Materials eingestreut werden, wonach der Bahn dann beispielsweise in einem Kalandrier, Auma, Thermofixanlage, usw. die endgültige Form gegeben werden kann.

10

15

Des weiteren kann eine Dessiniermethode eingesetzt werden, worin vor der Aushärtung (4) ein bemustertes bzw. bedrucktes, saugfähiges Material auf die als Flächengebilde geformte Masse aufgebracht wird. Um Spannungen im Flächengebilde zu vermeiden, kann gegebenenfalls auf der Rückseite ein gleichartiges, gegebenenfalls bedrucktes Material als Gegenzug aufgebracht werden.

20

Das saugfähige Material ist vorzugsweise ein Cellulosevlies aus beispielsweise Cellulose-Regeneratfasern mit hoher spezifischer Oberfläche, welches sich durch hohes Saugvermögen, hohe Trocken- und Naßfestigkeit sowie geringen Schrumpfung auszeichnet. Die Quadratmetergewichte solcher Cellulosevliese betragen beispielsweise 25 bis 50 g/m². Beim darauffolgenden Verpressen durch-

25

dringt ein Teil des erfindungsgemäßen, noch nicht vollständig vernetzten Bindemittels das saugfähige Material und bildet nach Aushärtung eine dünne Deck- bzw. Nuttschicht, die gegebenenfalls mit den üblichen Verfahren lackiert werden kann, auf der Oberseite des derartig dessinierten Flächengebildes, wobei die Deck- bzw. Nuttschicht das bemusterte bzw. bedruckte Material vor Abrieb schützt. Ein Vorteil einer solchen, einstufigen Dessiniermethode liegt unter anderem darin, daß ein aus dem vorstehend definierten Material aufgebautes Flächengebilde beliebig bedruckbar ist, was beispielsweise für Flächengebilde

30

aus Linoleum nicht zutrifft.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Zwischenprodukt nach oder gleichzeitig mit dem Formen in einer zweiten Vernetzungsstufe weiter vernetzt und ausgehärtet werden. Das Aushärten (4) kann mittels herkömmlicher Verfahren wie Verpressen beispielsweise über eine Backenpresse, Auma, Doppelband-
5 presse, Kalanderverfahren oder einfaches Durchlassen durch einen Heizkanal oder einer Kombination dieser Verfahren, gegebenenfalls unter Erhöhung der Temperatur, erhalten werden.

10
Gemäß einer Ausführungsform kann die Aushärtung (4) mittels peroxidischer Vernetzung über eine radikalische Wasserstoffabstraktion erfolgen. Bei dieser Reaktion zerfällt ein zugesetzter radikalischer Initiator unter Bildung von Radika-
15 len. Jedes direkt oder in einer Folgereaktion entstandene Radikal kann dem vorvernetzten Material ein Wasserstoff entziehen und sich dadurch absättigen. Es entsteht zugleich eine Radikalstelle an einem Makromolekül des vorvernetzten Materials. Zwei so gebildete makromolekulare Radikale können sich unter Aus-
20 bildung einer neuen C-C-Bindung verknüpfen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorgangs entsteht aus dem vorvernetzten Material das endvernetzte Polyreaktionsprodukte-enhaltende Material. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch den Peroxidzerfall bestimmt. Da eine derartige peroxidische Vernet-
25 zung nicht als Kettenreaktion, sondern stöchiometrisch abläuft, läßt sich der Grad der Endvernetzung durch die Dosierung des Peroxids steuern. Die erforderliche Zusatzmenge des Peroxids hängt mit dem gewünschten Endeigenschaften des Polyreaktionsprodukte-enhaltenden Materials, dem Peroxidtyp, der Liefer-
30 form und der Art und Menge der weiteren Zusatzstoffe ab. Vorzugsweise werden 0,5 bis 10 Gew.-% Peroxid, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels, verwendet. Bevorzugte Peroxide sind Acylperoxide, Perketale und Aryl-, Alky- und Aralkylperoxide, bzw. Peroxide, welche Aroyl-, Phenyl-, Alkoxy-, Aralkoxy- und primäre Alkylradikale freisetzen. Besonderes bevorzugt sind beispielsweise Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Di(2-tert.-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di(tert.-butyl)peroxid, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan und 2,5-Bis(tert.-butylperoxy)-2,5-

dimethylhexin(3). Ferner kann die Vernetzung durch Zugabe von Schwefel oder Silicium-Verbindungen alleine oder in Kombination mit den vorstehend aufgeführten Peroxiden erfolgen. Die Induktion der Peroxidzerfallsreaktion kann sowohl thermisch als auch strahlungsinduziert, beispielsweise durch UV-Strahlung, erfolgen. Vorzugsweise wird diese Reaktion thermisch eingeleitet. Wenn die Peroxide bereits in der Mischung enthalten sind, sollte das vorvernetzte Material vor der eigentlichen Vernetzung nicht über eine Temperatur erhitzt werden, bei der innerhalb der üblichen Reaktionszeit noch keinerlei oder keine wesentliche Vernetzung zu beobachten ist (die sogenannte Scorch-Temperatur).

Gemäß einer weiteren Ausführungsform besteht die Aushärtungsreaktion in einer radikalischen Vernetzung der freien Doppelbindungen des teilepoxidierten Carbonsäureesters oder der Doppelbindungen des Vernetzers. Als radikalbildende Initiatoren bzw. Starter für die Aushärtung (4) können insbesondere üblicherweise als radikalische Initiatoren verwendete organische Peroxide oder Azobisverbindungen in den üblichen Anwendungsformen eingesetzt werden. Dies sind beispielsweise Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid, Peroxyester, wie t-Butylperoxybenzoat, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, t-Butylperooctat und Dimyristylperoxydicarbonat, Peroxyketale, wie 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, Dialkylperazide und Diaralkylperoxide, wie Di-t-amylperoxid, Dicumylperoxid und 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan und -hexin(3), und Azobisverbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2-acetoxypropan) und 2,2'-Azo-bis(2-methylpropionitril). Die Initiation der Radikalkettenreaktion kann sowohl thermisch als auch strahlungsinduziert, beispielsweise durch UV-Strahlung, erfolgen.

Vorzugsweise wird der radikalbildende Initiator als Gemisch mit einem Mineralöl mit den anderen Komponenten vermischt. Ein derartiges Mineralöl wirkt als Benetzungsmittel für das Granulat und kann gleichzeitig eine phlegmatisierende Wirkung haben.

Der radikalbildende Initiator kann wahlweise in der Compoundierstufe (1) und/oder vor der Vorvernetzung (2) und/oder vor dem Formen des Flächen-

gebildes (3) in einer zweiten, optionalen Compoundierstufe mit den übrigen Komponenten des Materials compoundiert werden, er kann aber auch vor beiden Vernetzungsstufen eincompoundiert werden. Gegebenenfalls können Peroxide mit unterschiedlichen Halbwertszeiten und/oder Zersetzungstemperaturen zugegeben werden, so daß beispielsweise eine Zersetzung des im zweiten Vernetzungsschritt (4) zur Aushärtung benötigten Peroxids während der ersten Vernetzungsstufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht eintritt.

Die Compoundierung (1) der Komponenten erfolgt vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter. Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren gegebenenfalls eine zweite Compoundierstufe, beispielsweise den Zusatz von Peroxid, vor dem Formen des Flächengebildes umfassen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Flächengebilde sind überraschenderweise im wesentlichen ohne eine weitere Reifung durch den ganzen Querschnitt des Flächengebildes vernetzt, nicht klebrig, flexibel und besitzen eine hohe Biegerückstellkraft, d.h. sie sind nach der Herstellung direkt gebrauchsfähig. So kann durch den Wegfall des Reifungsvorgangs das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt werden.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Verfahren noch eine Dessinierstufe des ausgehärteten Flächengebildes, beispielsweise durch das im Stand der Technik bekannte Thermotransferdruckverfahren, umfassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine formbare, lagerstabile Masse, wie sie durch die Schritte (1) und (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlich ist. Die Zusammensetzung dieses Zwischenprodukts ist wie vorstehend beschrieben.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein aus der erfindungsgemäßen formbaren, lagerstabilen Masse durch Formen und Aushärten erhältliches Flächengebilde.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Flächengebilde werden

vorzugsweise als Boden- oder Wandbeläge verwendet. Dabei können die Flächengebilde in homogener Form vorliegen, oder das vorvernetzte Material kann auf einen Träger, wie beispielsweise Glasvlies, Pappe, Jutegewebe oder ein Träger auf Basis von Jute, wie beispielsweise Mischungen von Jutevlies und Polypropylen-Polyestervlies, aufgebracht werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

Rezeptur: 41,0 Gew.-% epoxidiertes natürliches Triglycerid
8,2 Gew.-% saurer Vernetzer
41,0 Gew.-% Füllstoffe
8,2 Gew.-% Weißpigment
1,6 Gew.-% Peroxid/Mineralölmischung (1:2)

Durchführung:

Die festen Stoffe werden zusammen eingewogen und gemischt, parallel dazu wird die Peroxid/Mineralölmischung in das epoxidierte natürliche Triglycerid gegeben und vermischt. Dann vereinigt man die beiden Mischungen und homogenisiert sie innerhalb von 5 min mit einem Labordissolver. Anschließend härtet man in einer ersten Stufe auf einem Meßknetter innerhalb 25 min. bei 160°C. Aus der so erhaltenen, noch formbaren Masse werden in einer hydraulischen Zweibackenpresse mit Hilfe eines 1,5 mm dicken Metallrahmens mit einer Fläche von 169 cm² und eines Silikon-Trenngewebes gepreßte Platten hergestellt. Dabei beträgt der Stempeldruck der Presse etwa 30 bar, die Temperatur der Backen 200°C und die Vernetzungsdauer 15 min.

Die so erhaltenen Platten sind durch den ganzen Querschnitt vernetzt, nicht klebrig, flexibel und besitzen eine hohe Biegeückstellkraft.

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft

"Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden aus nachwachsenden Rohstoffen"

Unser Zeichen: D 2594 - py / ae

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes mit einem Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material, umfassend die Schritte
 - (1) Compoundieren eines Epoxidierungsprodukts mindestens eines Carbonsäureesters mit mindestens einem Vernetzer,
 - (2) Vorvernetzen der im Schritt (1) erhaltenen Mischung zu einer formbaren Masse,
 - (3) Formen der in Schritt (2) erhaltenen formbaren Masse in ein Flächengebilde und
 - (4) Aushärten der formbaren Masse unter Erhalt des Flächengebildes, worin die Vorvernetzungsreaktion in Schritt (2) unterschiedlich zur Aushärungsreaktion in Schritt (4) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin als Epoxidierungsprodukt ein epoxidierter Carbonsäureester ungesättigter Fettsäuren verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin als Epoxidierungsprodukt epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein Gemisch von mindestens zwei unterschiedlichen Epoxidierungsprodukten davon verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die Vorvernetzung im wesentlichen durch Umsetzen der Epoxygruppen des Epoxidierungsprodukts durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin als Vernetzer eine Di-

oder Polycarbonsäure oder ein Derivat davon oder ein Gemisch, enthaltend mindestens zwei verschiedene Vernetzer, verwendet wird.

5 6. Verfahren nach Anspruch 5, worin als Dicarbonsäure Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Äpfelsäure oder Furandicarbonsäure oder ein Gemisch mindestens zweier dieser Säuren verwendet wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 6, worin als Polycarbonsäure Citronensäure, Trimellithsäure oder Aconitsäure verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, worin als Derivat einer Di- oder Polycarbonsäure ein Anhydrid oder Teilester verwendet wird.

15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit dem Vernetzer thermisch und/oder durch Strahlung bewirkt wird.

20 10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die durch Strahlung bewirkte Umsetzung mittels UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder mittels Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder mittels IR-Strahlung erfolgt.

25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches vor Schritt (3) eine weitere Compoundierstufe umfaßt.

30 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin in Schritt (1) oder vor Schritt (3) mindestens ein weiterer Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Hydrophobierungsmitteln und Hilfsstoffen, eincompoundiert wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Aushär-

tung der formbaren Masse mittels peroxidischer Vernetzung über radikalische Wasserstoffabstraktion und/oder durch radikalische Polymerisation ungesättigter Doppelbindungen durchgeführt wird.

5 14. Verfahren nach Anspruch 13, worin die Wasserstoffabstraktion und/oder
die radikalische Polymerisation der ungesättigten Doppelbindungen durch
radikalbildende Initiatoren, ausgewählt aus organischen Peroxiden oder
Azobisverbindungen oder einem Gemisch davon, initiiert wird.

10 15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die radikalbildenden Initiatoren im
Schritt (1) und/oder vor Schritt (2) und/oder vor Schritt (3) ein compound-
iert werden.

15 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Vor-
vernetzen und das Aushärten bei unterschiedlichen Temperaturen durch-
geführt werden.

20 17. Formbare, lagerfähige Masse, erhältlich durch die Schritte (1) und (2) des
wie in Ansprüchen 1 bis 16 definierten Verfahrens.

18. Flächengebilde, erhältlich durch das wie in Ansprüchen 1 bis 16 de-
finierte Verfahren.

Anmelder: DLW Aktiengesellschaft

"Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden aus nachwachsenden Rohstoffen"

Unser Zeichen: D 2594 - py / ae

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes mit einem Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material, umfassend das Vorvernetzen einer Mischung eines Epoxidierungsprodukts von mindestens einem Carbonsäureester mit mindestens einem Vernetzer zu einer formbaren Masse, Formen der formbaren Masse in ein Flächengebilde und Aushärten der formbaren Masse unter Erhalt des Flächengebildes, worin die Vorvernetzungsreaktion unterschiedlich zur Aushärtungsreaktion ist. Die Erfindung betrifft ferner eine formbare, lagerfähige Masse und ein aus dieser formbaren, lagerfähigen Masse erhältlichliches Flächengebilde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L67/08 C08J3/24 D06N3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 197 57 591 A (DLW) 2 July 1998 (1998-07-02) cited in the application column 1, line 36 -column 3, line 67; claims 1-15; example 4 | 1-9, 12 |
| A | EP 0 377 258 A (STAMICARBON) 11 July 1990 (1990-07-11) page 4, line 8 -page 5, line 28; claims 1-7; tables 1-4 | 1-5 |
| A | EP 0 539 916 A (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK) 5 May 1993 (1993-05-05) page 3, line 25 -page 4, line 3; claims 1-5; examples 1-3 | 1-5 |
| | -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2000

Date of mailing of the international search report

08/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06573

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p> DATABASE WPI Week 3199 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1999-367127 XP002154755 "Radiation curable coating composition, e. g. for metal cans" & JP 11 140160 A (TOYO INK), 25 May 1999 (1999-05-25) abstract </p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06573

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19757591 A | 02-07-1998 | AT 197162 T | 15-11-2000 |
| | | AU 5859898 A | 17-07-1998 |
| | | CZ 9902096 A | 17-11-1999 |
| | | DE 59702546 D | 30-11-2000 |
| | | WO 9828356 A | 02-07-1998 |
| | | EP 0948554 A | 13-10-1999 |
| | | NO 993119 A | 23-06-1999 |
| | | PL 334289 A | 14-02-2000 |
| | | SK 84699 A | 16-05-2000 |
| | | US 6150436 A | 21-11-2000 |
| EP 377258 A | 11-07-1990 | NL 8900009 A | 01-08-1990 |
| | | CA 2006979 A | 04-07-1990 |
| | | JP 2228355 A | 11-09-1990 |
| | | US 5026770 A | 25-06-1991 |
| EP 539916 A | 05-05-1993 | DE 4135664 A | 06-05-1993 |
| | | DE 59208320 D | 15-05-1997 |
| JP 11140160 A | 25-05-1999 | NONE | |

